

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-220545

(43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.Cl.

C09D201/00

C09D 5/00

C09D133/00

(21)Application number : 2000-030088

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.2000

(72)Inventor : OKUBO TAKASHI
ADACHI NAOHITO
HARAKAWA HIROMI
YOSHIHARA ICHIRO

(54) METHOD OF PRODUCING WATER DISPERSION COATING MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing water dispersion coating material compositions which excel in dispersion stability, coating film performance and the like.

SOLUTION: The method of predicting water dispersion coating material compositions comprises

(A) a step of dispersing an organic solvent based coating material composition obtained by dissolving or dispersing a heat-curable coating material composition in an organic solvent in water with use of a suspension stabilizer to produce a water dispersion, and then (b) a step of removing the organic solvent from the obtained water dispersion to obtain a water dispersion having an average particle diameter of 1-10 μm .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-220545

(P2001-220545A)

(43) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 9 D 201/00

C 0 9 D 201/00

4 J 0 3 8

5/00

5/00

A

133/00

133/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2000-30088 (P2000-30088)

(22) 出願日

平成12年2月8日 (2000.2.8)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 大久保 崇

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 安達 尚人

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 原川 浩美

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水分散塗料組成物の製造法

(57) 【要約】

【課題】 分散安定性、塗膜性能などに優れた水分散塗料組成物の製造法を提供する。

【解決手段】 下記工程

(a) 熱硬化性塗料組成物を有機溶剤中に溶解もしくは分散させた有機溶剤系塗料組成物を懸濁安定剤を用いて水中に分散させて水分散液を製造する工程、(b) 次いで、得られた水分散液から有機溶剤を除く工程を含む工程により平均粒子径1~10 μ mの水分散液を得ることを特徴とする水分散塗料組成物の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記工程

(a)熱硬化性塗料組成物を有機溶剤中に溶解もしくは分散させた有機溶剤系塗料組成物を懸濁安定剤を用いて水中に分散させて水分散液を製造する工程、(b)次いで、得られた水分散液から有機溶剤を除く工程を含む工程により平均粒子径 $1\sim 10\mu\text{m}$ の水分散液を得ることを特徴とする水分散塗料組成物の製造法。

【請求項2】懸濁安定剤がポリエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンオキサイド鎖、ポリエチレンポリプロピレンオキサイド鎖、ポリエチレンポリテトラエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンテトラエチレンオキサイド鎖から選ばれる少なくとも1種以上の $10\sim 200$ 量体のポリアルキレンオキサイド鎖を該懸濁安定剤中にアルキレンオキサイド結合による含有量が $10\sim 50$ 重量%の範囲である水酸基価 $10\sim 300\text{mg KOH/g}$ 及び酸価 $10\sim 300\text{mg KOH/g}$ の範囲の水性アクリル系樹脂を塩基性物質で中和したものであることを特徴とする請求項1に記載の製造法。

【請求項3】懸濁安定剤が、水分散塗料組成物の固形分 100 量部に対し、 $1\sim 20$ 重量部の範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載の製造法。

【請求項4】ポリアルキレンオキサイド鎖が、ポリエチレンオキサイド鎖であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の製造法。

【請求項5】水性アクリル樹脂が、重量平均分子量 $5000\sim 100000$ の範囲であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【本発明の属する技術分野】本発明は、水分散塗料組成物及びその製造方法に関する

【0002】

【従来の技術及びその課題】当産業界では環境規制に合う低VOC（揮発性有機化合物、以下同様の意味を示す。）の塗料が望まれている。また塗膜の薄膜化、高仕上がりへの要求も著しい。このような低VOCの塗料として粉体塗料、粒径 $1\sim 10\mu\text{m}$ の粉体塗料を水中に分散させた粉体スラリー塗料及び水性塗料がある。

【0003】これらの塗料の中で粉体塗料は仕上がり向上の為に微粒子化すると、塗着効率が大幅に低下するので粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の粒子を使用することは難しい。また塗装設備も、粉体専用設備が必要となる。また、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の水性塗料（水性エマルジョン塗料など）は仕上がり性が不十分で、既存の水性設備を利用できるが、ワキなどが発生するといった問題がある。

【0004】それに対し粉体スラリー塗料は、従来の粉体塗料に比べ微粉で使用でき、塗布したときの粒子のバックが緻密になるため、塗面の平滑性が良好である。さらに粉体スラリー塗料では既存の水性塗装設備が

設備で塗装可能であるといった利点がある。また水性塗料（水性エマルジョン塗料など）に対し、粒子径が大きいためワキが発生しにくく、仕上がりも良好である。

【0005】しかし、粉体スラリー塗料では製造工程が多く、コストがかかると言った問題がある。粉体スラリー塗料の製造は、塗料組成物を熔融混練し、粗粉砕する粉体塗料製造工程、さらに粗粉砕した粉体塗料を $1\sim 10\mu\text{m}$ の粒径に微粉砕する工程、微粉砕した粉体を水分散する工程よりなる。従って粉体スラリー塗料では、従来の粉体塗料製造工程に比べ、製造工程が極めて多く、経済的にも不利である。特に粉体粒子の微粉化工程は、運転のエネルギーコストが大きく且つ塗料製造における収率を低下させる。また安全面、衛生面でも不利であり、より簡便に粉体スラリーを得る方法が望まれている。

【0006】また粉体スラリー塗料では、懸濁安定剤を用いて水中に粒子を分散させた後、増粘剤を添加し、そのまま塗装されるため、懸濁安定剤が塗膜中に残存することになる。ポリビニルアルコールやポリエチレンオキサイドは水分散性が良好であるものの、塗膜中に残存すると、塗料成分との相溶性が悪く、塗料成分中に取り込まれないため、塗膜が白濁する、耐水性などの塗膜物性が低下するといった問題が起こる。また高水酸基価、高酸価のポリエステル樹脂やアクリル樹脂を塩基性物質で中和した水溶性樹脂なども検討されているが、仕上がり、耐水性の改善は可能なものの、十分な水分散性が得られていない。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、(a)塗料組成物を有機溶剤中に溶解もしくは分散させた液状組成物を懸濁安定剤を用いて $1\sim 10\mu\text{m}$ の平均粒径（50%累積粒径）で水中に分散させる(b)水中に分散した液状組成物に含まれる有機溶剤を除くといった簡便な手法でも従来の粉体スラリー塗料と同程度の $1\sim 10\mu\text{m}$ の粒子を高収率で得ることが可能であることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】本発明において、高い水分散性を付与できる懸濁安定剤が必要となるが、懸濁安定剤としてポリアルキレンオキサイド鎖を有する水溶性アクリル樹脂を用いることで、高い水分散性得ることが可能である。さらに水溶性アクリル樹脂を用いているので樹脂との相溶性も良いため、仕上がり、耐水性も良好であるといった顕著な効果を発揮する。

【0009】

【発明の詳細な説明】水分散塗料組成物の平均粒径は $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが望ましい。平均粒径が $1\mu\text{m}$ よりも小さくなると、塗装したときにワキが起りやすく、平均粒径が $10\mu\text{m}$ よりも大きくなると、仕上りの低下を引き起こすので好ましくない。

【0010】ここの平均粒子径は50%累積粒子径（該

累積粒子径は粒径はマイクロトラックFRA(LEEDS&NORTHROP社製)を用いて測定した。)での粒子径を表す。

【0011】本発明製造法において、工程(a)での液状組成物の溶剤として特に規定はされないが脱溶剤を容易にするために沸点が160℃以下もしくは水と共沸混合物を形成するものが望ましい。例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、などのアルコール系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤が挙げられる。

【0012】工程(a)での分散手順は懸濁安定剤を予め水に溶解させた水溶液に塗料組成物を加えて分散させても良いし、あるいは塗料組成物に懸濁安定剤を配合し、これに水を加えて分散しても良い。

【0013】工程(a)での液状組成物の濃度は20~70重量%の範囲で使用できる。樹脂溶液の濃度を調整することで懸濁液の粘度が調整できる。

【0014】工程(a)での水分散にはホモジナイザーのような高速せん断を利用した攪拌機が使用できる。また工程(a)での液状組成物及び水溶性アクリル樹脂の水溶液の粘度が高い場合、さらに水で希釈して粘度調整を行っても良い。

【0015】工程(a)で得られた懸濁液は必要に応じて脱溶剤を行う前に脱イオン水で希釈される。脱イオン水の配合量は脱溶剤後に水分散塗料の固形分が25%~60重量%になるよう調整される。水分散塗料の固形分が25重量%よりも低いと水分散塗料の粘度調整が困難になり、塗装時におけるワキ、タレが起りやすくなるため好ましくない。水分散塗料の固形分が60重量%よりも大きくなると水分散塗料粒子の凝集が起こるので好ましくない。

【0016】工程(b)により溶剤を留去する温度は減圧によって容易にコントロールすることができる。従って、得られる粒子が熱硬化性の粉体塗料に用いる場合のように、塗料成分が化学反応を起こす場合などは、減圧調整により、反応温度以下の温度で脱溶剤をすることができる。溶剤は完全に留去するのが好ましいが、必要に応じて、若干残存させても良い。

【0017】工程(b)で減圧脱溶剤時に沸騰による泡立ちが激しい場合は、脱溶剤前に消泡剤を添加することができる。

【0018】粒子の水分散性をさらに向上させるために、水溶性アクリル樹脂と界面活性剤などの添加剤を組み合わせて使用することも可能である。界面活性剤として多価カルボン酸塩、ノニルフェノールスルホン酸塩などのアニオン性のものやエチレンオキシド鎖を持つノニオン性のもの、アセチレン系界面活性剤などが挙げられるが特に塗料組成物との相溶性を著しく低下させるも

のでなければ制限されない。

【0019】また、脱溶剤後、増粘剤を加え、水分散塗料組成物をスプレー可能な粘度に調整してもよい。増粘剤は塗料組成物との相溶性を低下させるものでなければ特に制限されない。さらに必要に応じて、表面調整剤などの添加剤や溶剤を加えることができる。

【0020】得られた水分散塗料は水性塗料用塗装設備をそのまま使用して塗装することができる。さらに水分散塗料であるため、ろ過することで塗料中のゴミ、ブツの除去が容易に行うことができる。

【0021】本発明において、熱硬化性粉体塗料粒子を水中に分散させるために使用する懸濁安定剤は、ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、ポリエチレンポリプロピレンオキシド鎖、ポリエチレンポリテトラエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンテトラエチレンオキシド鎖から選ばれる少なくとも1種以上の10~200量体のポリアルキレンオキシド鎖を該懸濁安定剤中にアルキレンオキシド結合による含有量が10~50重量%の範囲である水酸基価10~300mg KOH/g及び酸価10~300mg KOH/gの範囲の水性アクリル系樹脂を塩基性物質で中和したものである。

【0022】水性アクリル系樹脂にポリアルキレンオキシド鎖を導入させる方法としては、ポリアルキレンオキシド結合を有するラジカル重合性不飽和モノマーをその他のラジカル重合性不飽和モノマーと共重合反応させることで達成できる。ポリアルキレンオキシド鎖を有するラジカル重合性不飽和モノマーの市販品として、例えば商品名として、バイソマーS10W(第一工業製薬製)、メトキシ基末端ポリエチレンオキシド(23量体)メタクリレート)、バイソマーS20W(第一工業製薬製)、メトキシ基末端ポリエチレンオキシド(45量体)メタクリレート)、RMA-450M(日本乳化剤製、メトキシ基末端ポリエチレンオキシド(45量体)メタクリレート)、FME-4000(日本油脂製、メトキシ基末端ポリエチレンオキシド(90量体)メタクリレート)、AP-800(日本油脂製、水酸基末端プロピレンオキシド(13量体)メタクリレート)、PP-800(日本油脂製、水酸基末端プロピレンオキシド(13量体)メタクリレート)、70POEP-350B(日本油脂製、水酸基末端ポリエチレンオキシド(7量体)ポリプロピレンオキシド(3量体)メタクリレート)、55PET-800(日本油脂製、水酸基末端ポリエチレンオキシド(10量体)ポリテトラメチレンオキシド(5量体)メタクリレート)、30PPT-800(日本油脂製、水酸基末端ポリプロピレンオキシド(4.1量体)ポリテトラメチレンオキシド(7.8量体)メタクリレート)、50PPT-800(日本油脂製、水酸基末端ポリプロピレンオキシド(6.9量体)ポリテトラメチレンオキシド(5.6量体)メタクリレート)、70PPT-800(日本油脂製、水酸基末端ポリプロピレンオキシド(9.7量体)ポリテトラメチレンオキシド(3.3量

体)メタクリレート)、50POEP-800B(日本油脂製、2-エチルヘキシル基末端ポリエチレンオキサイド(8量体)ポリテトラメチレンオキサイド(6量体)メタクリレート)、50AOEP-800B(日本油脂製、2-エチルヘキシル基末端ポリエチレンオキサイド(8量体)ポリテトラメチレンオキサイド(6量体)アクリレート)などが挙げられ、これらのモノマーを1種もしくは2種以上併用して用いることができる。

【0023】水性アクリル樹脂中へのポリアルキレンオキサイド鎖の導入法としてさらに官能基としてイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和モノマーにアルキレンオキサイドモノアルキルエーテルを付加してなるラジカル重合性不飽和モノマーをその他のラジカル重合性不飽和モノマーと共重合反応させる方法も可能である。イソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和モノマーとして例えばイソシアネートエチル(メタ)アクリレート、イソシアネートプロピル(メタ)アクリレート、イソシアネートブチル(メタ)アクリレート、イソシアネートヘキシル(メタ)アクリレート、*m*-イソプロピル- α, α' -ジメチルベンジルイソシアネート、*m*-エチル- α, α' -ジメチルベンジルイソシアネートなどが挙げられる。

【0024】水性アクリル樹脂中のポリアルキレンオキサイド鎖は10~200量体、好ましくは15~100量体が適当である。ポリアルキレンオキサイド鎖が10量体よりも短いと、水分散塗料の分散安定性が低下するので好ましくない。また200量体よりも多いと水性アクリル樹脂と基体樹脂との相溶性が低下するので好ましくない。水性アクリル樹脂中のポリアルキレンオキサイド結合鎖の重量は、 $-R-O-$ (*R*:エチレン基、プロピレン基を示す。)の換算で10~50重量%、特に10~40重量%であることが好ましい。

【0025】水性アクリル樹脂中のポリアルキレンオキサイド鎖部分の重量が10重量%よりも少ないと、水分散塗料の分散安定性が低下するので好ましくない。また50重量%よりも多いと水性アクリル樹脂と基体樹脂との相溶性が低下し、仕上がりが低下するので好ましくない。

【0026】水性アクリル樹脂の水酸基価は10~300KOHmg/g、好ましくは20~200KOHmg/gが適当である。水酸基価が10KOHmg/gよりも少ないと、水分散塗料の分散安定性が低下するので好ましくない。さらにブロックイソシアネート、メラミン樹脂のような水酸基と反応する硬化剤を用いた場合でも、水性アクリル樹脂の水酸基価が10KOHmg/gよりも少ないと水性アクリル樹脂が架橋系に取り込まれず、性能が低下するので好ましくない。また300KOHmg/gよりも大きくなると水性アクリル樹脂と基体樹脂との相溶性が低下し、仕上がりが低下するので好ましくない。

【0027】また上記水性アクリル樹脂に水酸基を付与するために共重合する水酸基含有モノマーとしては2-ヒ

ドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の炭素数2~8個のヒドロキシアルキルエステル、*N*-メチロールアクリルアミド、アリルアルコール、 ϵ -カプロラクトン変性アクリルモノマーなどが挙げられ、これを1種または2種を併用して用いることができる。

【0028】水性アクリル樹脂の酸価は10~300KOHmg/g、好ましくは20~200KOHmg/gが適当である。酸価が10KOHmg/gよりも少ないと、水分散塗料の分散安定性が低下するので好ましくない。さらに水性アクリル樹脂の酸価が10KOHmg/gよりも小さいと、酸エポキシ硬化系においても水溶性アクリル樹脂が架橋系に取り込まれず、性能が低下するので好ましくない。また酸価が300KOHmg/gよりも大きくなると水性アクリル樹脂と基体樹脂との相溶性が低下し、塗膜の仕上がりが低下するので好ましくない。

【0029】また上記水性アクリル樹脂に酸価を付与するために共重合する酸性基含有モノマーとしては(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホエチルメタクリレート、あるいは「ライトエステルPM」(共栄社製)などのリン酸含有モノマーが挙げられ、これらを1種または2種併用して用いることができる。

【0030】またこれらの酸の中和剤として用いられる塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノールなどの第1級モノアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-*n*-またはジ-*iso*-プロパノールアミン、*N*-メチルエタノールアミン、*N*-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなど第3級モノアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどのポリアミンを挙げることができる。特に第3級モノアミンが望ましい。

【0031】水性アクリル樹脂を構成するその他のモノマーとして、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の C_4 から C_8 アルキルエステル、スチレン、イソボルニル(メタ)アクリレートと共重合することができる。

【0032】水性アクリル樹脂は重量平均分子量は5000～100000、特に10000～50000であることが望ましい。分子量が5000よりも少ないと、分散安定性が低下するので好ましくない。また10000よりも大きくなると水性アクリル樹脂と基体樹脂との相溶性が低下し、塗膜の仕上がりが低下するので好ましくない。

【0033】水性アクリル樹脂は水性溶剤を用いた溶液重合で合成できる。水性溶剤としてアルコール系溶剤が使用しやすく、例えばプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、(シクロ)ヘキサノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、(ブチル)セルソルブや(ブチル)カルビトールなどが挙げられる。

【0034】水性アクリル樹脂は熱硬化性粉体塗料粒子100重量部に対し1～20重量部、特に3～18重量部使用することが好ましい。使用量が1重量部より少ないと粒子の水分散性が低下するので好ましくない。また使用量が20重量部よりも多くなると、水性アクリル樹脂と基体樹脂との相溶性低下により、塗膜の仕上がりが低下するので好ましくない。

【0035】粒子の水分散性をさらに向上させるために、水性アクリル樹脂と界面活性剤などの添加剤を組み合わせ使用することも可能である。界面活性剤として多価カルボン酸塩、ノニルフェノールスルホン酸塩などのアニオン性のものやエチレンオキサイド鎖を持つノニオン性のもの、アセチレン系界面活性剤などが挙げられるが特に塗料組成物との相溶性を著しく低下させるものでなければ制限されない。

【0036】本発明において、水中に分散させるために使用する熱硬化性粉体塗料粒子は、従来から公知の熱硬化性粉体塗料を使用することができる。具体的には、例えば、基体樹脂として、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミン変性樹脂、フェノール系樹脂、ウレタン系樹脂等の基体樹脂に水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、不飽和基等の官能基を導入した熱硬化性基体樹脂にこれらの官能基と硬化する官能基を有する、例えば、ブロックポリイソシアネート化合物、ポリエポキシド、ポリカルボン酸化合物、酸無水物、カルボキシル基及び酸無水基含有カルボン酸化合物、アミノ樹脂、フェノール樹脂、ヒドラジド系化合物、過酸化物等の硬化剤を配合してなるものが挙げられる。これらの基体樹脂及び硬化剤に挙げた原料は1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0037】また、熱硬化性粉体塗料粒子には、必要に応じて着色顔料、体質顔料、防錆顔料、表面調整剤、粘度調整剤等も配合することが可能である。

【0038】

【実施例】下記の諸例は本発明をさらに説明するための

ものである。本発明はこれらの例に限定されるものではない。また「部」は重量基準による。

【0039】製造例

攪拌装置、温度調節器、環流管を備えた反応装置にキシレン72部を仕込み、120°Cに加熱し、3時間かけて以下の組成物を滴下した。

【0040】

ヒドロキシエチルメタクリレート	25部
スチレン	30部
<i>n</i> -ブチルメタクリレート	20部
iso-ブチルメタクリレート	25部
*V-59	5部

(*V-59: 和光純薬製、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、以下同様の意味を示す)

滴下後、1時間保温した後、V-59を0.5重量部、キシレン10部の溶液を1時間かけて滴下し、ついで1時間保温し樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液にブロックNCO硬化剤B-1530 (Huls社製、ε-カプロラクタムIPDIイソシアヌレート)を50重量部、キシレン45部、U-100 (日東化成製、ジブチル錫ラウリレート)を0.5重量部加え、塗料組成物溶液を調整した。

【0041】水溶性アクリル樹脂溶液(A)の製造例
攪拌装置、温度調節器、環流管を備えた反応装置に*n*-ブタノール65部を仕込み110°Cに加熱し、以下のモノマー組成の混合物を3時間かけて滴下した。

【0042】

RMA-450M*	20部
ヒドロキシエチルアクリレート	10部
アクリル酸	15部
メチルメタクリレート	25部
<i>n</i> -ブチルメタクリレート	20部
スチレン	10部
V-59	2.5部

(*RMA450M: 日本乳化剤製、ポリエチレンオキサイド(45量体))メタクリレート滴下後、1時間保温し、V-59を0.5重量部、*n*-ブタノール10部の溶液1時間かけて滴下し、ついで1時間保温した。その後ジメチルエタノールアミンで0.7当量中和し、脱イオン水を加え、樹脂濃度が30重量%となるまで希釈した。

【0043】水溶性アクリル樹脂(B)～(L)、(N)～(Q)の製造例

表1記載の配合で水溶性アクリル樹脂溶液(A)と同様の方法で製造した。

【0044】水溶性アクリル樹脂(M)の製造例

ポリエチレンオキサイドモノメチルエーテル(日本乳化剤製 MPG-081: 水酸基価80～86)100部を反応装置に仕込み、80°C酸素気流下でイソシアネートエチルメタクリレートを23部、触媒ジブチル錫ラウリレート(U-100)0.2部を滴下し、3時間攪拌し、イソシアネートエチルメタクリレートにポリエチレンオキサイドを付加した

不飽和モノマーを合成した。このイソシアネートエチル
メタクリレートにポリエチレンオキサイドを付加した不
飽和モノマーを使用し、表1記載の配合で水溶性アクリ *

*ル樹脂溶液 (A) と同様の方法で製造した。

【0045】

【表1】表1

成分	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)	(M)	(N)	(O)	(P)	(Q)	(R)	(S)
ポリアルキレン																			
オキサイド	20					10	20	20	20	20	20	20		20		5	20	20	20
マクロモノマー																			
PF900*		20				10													
70POEP-350B*			20																
55PET-800*				20															
70PPT-800*					20														
イソシアネートエチルメタクリレートにポリエチレンオキサイドを付加したモノマー																			
ヒトキシエチルアクリレート	15	15	15	15	15	15	6	41	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	51
アクリル酸	15	15	15	15	15	15	15	15	4	25	15	15	15	15	15	15	15	15	32
メタクリレート	25	25	25	25	25	25	29	9	31	15	25	25	25	25	25	30	30	21.5	10
n-ブチルメタクリレート	20	20	20	20	20	20	20	5	25	20	20	20	20	20	20	25	30	15	8
スチレン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V-59	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	40	10	25	25	25	25	25	25	25
アルキルオキシド重量%	190	180	170	181	181	185	190	190	190	190	190	190	190	195	190	190	190	190	190
水酸基価	728	728	728	728	728	728	30	200	728	728	728	728	728	728	728	728	728	728	247
酸価	117	117	117	117	117	117	117	117	30	200	117	117	117	117	117	117	117	117	250
重量平均分子量	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万

*PME-400(日本油脂製、ポリエチレンオキサイド(9量体)メタクリレート)

RMA-450M(日本油脂製、ポリエチレンオキサイド(45量体)メタクリレート)

PME-4000(日本油脂製、ポリエチレンオキサイド(90量体)メタクリレート)

PP-600(日本油脂製、プロピレンオキサイド(13量体)メタクリレート)

70POEP-350B(日本油脂製、ポリエチレンオキサイド(7量体)メタクリレート)

55PET-800(日本油脂製、ポリエチレンオキサイド(10量体)メタクリレート)

70PPT-800(日本油脂製、ポリプロピレンオキサイド(7量体)メタクリレート)

【0046】実施例1

30%懸濁安定剤用水溶性アクリル樹脂水溶液 (A) を19部、イオン交換水88部からなる高分子水溶液中に、製造例で得られた塗料組成物溶液100部を加えた。得られた混合物をホモジナイザーを用い、14000rpmで混合することにより、懸濁液を作成した。この懸濁液を脱イオン水45部で希釈し、これを攪拌装置、温度調節器、環流管、減圧装置を備えた容器に移した。この懸濁液を55℃まで昇温した後、120mmHgに調節し、加熱残分が32%となるまで脱溶剤を行った。溶剤を留去した後、200メッシュの

絹布でろ過し、凝集成分を除去した。その後、会合性ウレタン系増粘剤PUR-60 (Huls社製) 2.0部を添加し、水分散塗料組成物を得た。

【0047】実施例2～14

懸濁安定剤として (B) ～ (N) の水溶性アクリル樹脂を用いて実施例1と同様の方法で製造した。

【0048】実施例15

30%懸濁安定剤用水溶性アクリル樹脂水溶液 (A) を11部、イオン交換水81部からなる高分子水溶液中に、製造例で得られた塗料組成物溶液100部を加えた。得られた

混合物をホモジナイザーを用い、14000rpmで混合することにより、懸濁液を作成した。この懸濁物を脱イオン水51部で希釈し、これを攪拌装置、温度調節器、環流管、減圧装置を備えた容器に移した。この懸濁液を55℃まで昇温した後、120mmHgに調節し、加熱残分が32%となるまで脱溶剤を行った。溶剤を留去した後、200メッシュの絹布でろ過し、凝集成分を除去した。その後、会合性ウレタン系増粘剤PUR-60 (HuIs社製) 2.0部を添加し、水分散塗料組成物を得た。

【0049】実施例16

30%懸濁安定剤用水溶性アクリル樹脂水溶液 (A) を28部、イオン交換水87部からなる高分子水溶液中に、製造例で得られた塗料組成物溶液100部を加えた。得られた混合物をホモジナイザーを用い、14000rpmで混合することにより、懸濁液を作成した。この懸濁物を脱イオン水49部で希釈し、これを攪拌装置、温度調節器、環流管、減圧装置を備えた容器に移した。この懸濁液を55℃まで昇温した後、120mmHgに調節し、加熱残分が32%となるまで脱溶剤を行った。溶剤を留去した後、200メッシュの絹布でろ過し、凝集成分を除去した。その後、会合性ウレタン系増粘剤PUR-60 (HuIs社製) 2.0部を添加し、水分散塗料組成物を得た。

【0050】比較例1~4

懸濁安定剤として (P) ~ (S) の水溶性アクリル樹脂を用いて実施例1と同様の方法で製造した。それぞれの懸濁液の平均粒径を表2に示した。

【0051】比較例5

30%懸濁安定剤用水溶性アクリル樹脂水溶液 (A) を1.5部、イオン交換水87部からなる高分子水溶液中に、製造例で得られた塗料組成物溶液100部を加えた。得られた混合物をホモジナイザーを用い、14000rpmで混合することにより、懸濁液を作成した。この懸濁物を脱イオン水50部で希釈し、これを攪拌装置、温度調節器、環流管、減圧装置を備えた容器に移した。この懸濁液を55℃まで昇温した後、120mmHgに調節し、加熱残分が32%となるまで脱溶剤を行った。溶剤を留去した後、200メッシュの絹布でろ過し、凝集成分を除去した。

【0052】比較例6

30%懸濁安定剤用水溶性アクリル樹脂水溶液 (A) を70部、イオン交換水70部からなる高分子水溶液中に、製造例で得られた塗料組成物溶液100部を加えた。得られた混合物をホモジナイザーを用い、14000rpmで混合することにより、懸濁液を作成した。この懸濁物を脱イオン水45部で希釈し、攪拌装置、温度調節器、環流管、減圧装置を備えた容器に移した。この懸濁液を55℃まで昇温した後、120mmHgに調節し、加熱残分が32%となるまで脱溶剤を行った。溶剤を留去した後、200メッシュの絹布でろ過し、凝集成分を除去した。その後、会合性ウレタン系増粘剤PUR-60 (HuIs社製) 2.0部を添加し、水分散塗

料組成物を得た。

【0053】比較例6

ポリビニルアルコール (和光純薬製、ケン化度88%) 3部、イオン交換水97部からなる高分子水溶液中に、製造例で得られた塗料組成物溶液100部を加えた。得られた混合物をホモジナイザーを用い、14000rpmで混合することにより、懸濁液を作成した。この懸濁物を脱イオン水40部で希釈し、これを攪拌装置、温度調節器、環流管、減圧装置を備えた容器に移した。この懸濁液を55℃まで昇温した後、120mmHgに調節し、加熱残分が32%となるまで脱溶剤を行った。溶剤を留去した後、200メッシュの絹布でろ過し、凝集成分を除去した。その後、会合性ウレタン系増粘剤PUR-60 (HuIs社製) 2.0部を添加し、水分散塗料組成物を得た。

【0054】以上の実施例及び比較例で得られた塗料を以下の項目について評価し、表2にまとめた。

1. 粒子の分散安定性評価

得られた粉体塗料水分散物の分散安定性は脱溶剤後及び30℃x1月貯蔵後の凝集率と粒径変化から評価した。凝集率は水分散塗料を200メッシュ絹布でろ過し、凝集物を除去した後の水分散塗料の加熱残分から求めた。加熱残分は粉体塗料水分散物を2.2g秤量し、150℃、1時間乾燥後の重量減少率から求めた。粒径はマイクロトラックFR A (LEEDS&NORTHROP社製) を用いて平均粒径 (50%累積粒径) を測定した。

2. 外観評価

リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ0.8mmのダル鋼板にエポキシ系カチオン電着塗料を乾燥膜厚20μmとなるように電着塗装し、加熱硬化させた電着塗膜上に車両用中塗り用サーフェサーを乾燥膜厚25μmとなるように静電塗装し、140℃、30分間加熱硬化した後、#400のサンドペーパーで水研ぎし、水切り乾燥した。次いでマジクロンベースコートHM-22 (関西ペイント製、メタリック塗料、商品名) を硬化膜厚15μmとなるように塗装し、80℃、10分プレヒートを行い、これを試験素材とした。この試験素材上に粉体塗料水分散物を乾燥膜厚が40μmとなるように水性塗装設備で静電塗装し、80℃、10分プレヒートを行い、160℃で30分加熱硬化させた。塗面の仕上がり評価を塗膜の透明性、ツヤ感、平滑感から次の基準で評価した。○：良好なもの、△：若干劣るもの、×：劣るもの。

3. 耐水性評価

上記のように塗装した塗板を40℃の水中に10日間浸漬し、浸漬後の塗膜外観を評価した。○：塗膜状態に変化がみられないもの、△：塗膜にわずかのプリスターがみられるもの、×：塗膜のプリスターが著しく、さらに白化が著しいもの。

【0055】

〔表2〕表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
懸濁安定性	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)	(M)	(N)
脱溶剤、ろ過後の加熱乾燥率(%)	31.9	31.8	31.7	31.7	31.7	31.8	31.6	31.7	31.5	31.9	31.5	31.8	31.6	31.9
脱溶剤後の凍結率(%)	0.3	0.6	0.9	0.9	0.9	0.6	1.3	0.9	1.6	0.3	1.6	0.6	1.3	0.3
30℃×1月貯蔵後の凍結率(%)	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.6	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2
脱溶剤前	4.2	4.6	4.2	4.0	4.2	4.1	4.1	4.0	5.1	4.0	5.5	4.0	4.1	3.5
脱溶剤後	4.2	5.0	4.8	4.0	4.5	4.1	4.1	4.0	5.5	4.0	5.5	4.0	4.0	3.5
30℃×1月貯蔵後	4.1	5.5	4.9	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	5.5	4.6	5.6	4.6	4.6	4.0
塗膜外觀	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
懸濁安定性	(A)	(A)	(O)	(P)	(Q)	(R)	(S)	(A)	(A)	(PVA)
脱溶剤、ろ過後の加熱乾燥率(%)	31.6	31.9	4.0	5.5	3.5	31.3	29.0	3.0	31.9	31.8
脱溶剤後の凍結率(%)	1.3	0.3	87.5	82.8	89.1	2.0	11.0	90.6	0.3	1.3
30℃×1月貯蔵後の凍結率(%)	0.4	0.1	-	-	-	0.2	0.5	-	0.2	0.3
脱溶剤前	5.5	4.2	4.2	10.5	25.0	2.7	4.5	22.0	4.2	1.7
脱溶剤後	5.6	4.4	-	-	-	3.0	8.5	-	4.0	1.8
30℃×1月貯蔵後	5.6	4.4	-	-	-	3.1	8.9	-	4.2	1.8
塗膜外觀	○	○	-	-	-	×	×	×	×	×
耐水性	○	○	-	-	-	×	×	×	×	×

【0056】

【発明の効果】 (1)塗料用樹脂溶液を直接水分散させる(2)分散粒子から溶剤を留去するといった手法で、1～10 μ mの平均粒径で且つ高収率で粉体水分散組成物を簡便に製造することが可能である。また水分散性は水溶

性アクリル樹脂中に10量体以上のエチレンオキサイド鎖を10部以上共重合することで良好であり、この水性アクリル樹脂により水分散安定性と仕上がりの両立を可能とするものである。

フロントページの続き

(72)発明者 吉原 一郎

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

F ターム(参考) 4J038 CG142 EA011 GA03 GA06

KA09 LA01 LA03 MA08 MA14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.